

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021439

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/30
C22C 19/00
H01M 2/16
H01M 4/24
H01M 4/32
H01M 4/38
H01M 4/62

(21)Application number : 10-184450

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : INABA TAKAMICHI
SAKAI ISAO
KONO RYUKO
YOSHIDA HIDENORI
YAMAMOTO MASAACKI

(54) NICKEL HYDROGEN SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the charging/discharging cycle service life by using a positive electrode containing Ni hydroxide, a negative electrode having the specific composition, a separator and an alkaline electrolyte, and satisfying at least one of conditions where the positive electrode contains oxide/hydroxide non-coprecipitating with the Ni hydroxide and the negative electrode, the separator and the alkaline electrolyte contain oxide/hydroxide other than an alkaline metal and Ni.

SOLUTION: In a negative electrode, the ratio of the total of the atomic number of a rear earth element and magnesium to the total of the atomic number of elements other than these is set to (1:3 to 1:3.8). A positive electrode contains oxide or hydroxide (here, except for oxide and hydroxide of alkaline metal and oxide and hydroxide of Ni) non-coprecipitating with nickel hydroxide. The oxide and the hydroxide are selected from among Nb, Gd, Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, Al and Si. The total metal quantity in the oxide/ the hydroxide contained in a secondary battery is set to 0.1 to 2 wt.% of a hydrogen storage alloy of the negative electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nickel hydrogen rechargeable battery characterized by satisfying at least one
condition in following (a) - (d) in the nickel hydrogen rechargeable battery equipped with the
positive electrode containing nickel hydroxide, the negative electrode containing a rare earth-
magnesium-nickel system hydrogen storing metal alloy (however, the ratio of the sum total of
the atomic number of rare earth elements and magnesium and the sum total of the atomic
number of rare earth elements and elements other than magnesium 1:3 to 1:3.8), a separator, and
the alkali electrolytic solution.

(a) (b) in which said positive electrode contains said nickel hydroxide, the oxide which has not
coprecipitated, or a hydroxide (however, the oxide of alkali metal and a hydroxide, and the oxide
and hydroxide of nickel are removed) -- (c) in which said negative electrode contains the oxides
or hydroxides other than alkali metal and nickel -- (d) in which said separator contains the
oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel -- said alkali electrolytic solution contains
the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel.

[Claim 2] Said oxide or said hydroxide is a nickel hydrogen rechargeable battery according to
claim 1 characterized by being at least one sort chosen from the oxide or hydroxide of Nb, Gd,
Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, aluminum, and Si.

[Claim 3] The nickel hydrogen rechargeable battery according to claim 1 characterized by
satisfying the conditions of the above (b) at least.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nickel hydrogen rechargeable battery.
[0002]

[Description of the Prior Art] A hydrogen storing metal alloy is an alloy which can store the hydrogen as an energy source safely and easily, and attracts attention very much as new energy conversion and a storage ingredient. The applicable field of the hydrogen storing metal alloy as functional new materials covers large areas, such as a catalyst in the cell and synthetic chemistry which used storage and transportation of hydrogen, storage and transportation of heat, conversion of heat-mechanical energy, separation and purification of hydrogen, separation of a hydrogen isotope, and hydrogen as the active material, and a temperature sensor, and is proposed.

[0003] Application to the nickel-hydrogen rechargeable battery which uses a hydrogen storing metal alloy as a negative electrode especially is performed briskly, and it is used as a power source of various small and light weight portable electronic equipment. The rechargeable battery carried in these devices is high capacity, and what has a good cycle property is desired.

[0004] By the way, the rare earth-magnesium-nickel system hydrogen storing metal alloy is known as a hydrogen storing metal alloy used for the negative electrode of a nickel hydrogen rechargeable battery. The nickel hydrogen rechargeable battery equipped with the negative electrode containing such a hydrogen storing metal alloy is AB5 as a hydrogen storing metal alloy. Although high capacity is realizable compared with the rechargeable battery equipped with the negative electrode containing a system alloy, the improvement of a cycle property is demanded.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] At this invention, it is AB5. In the nickel hydrogen rechargeable battery equipped with the negative electrode containing a rare earth-magnesium-nickel system hydrogen storing metal alloy [high capacity / hydrogen storing metal alloy / system], the problem that a cycle property deteriorates by oxidation of a hydrogen storing metal alloy tends to be solved by including a specific oxide or a specific hydroxide, and it is going to offer the nickel hydrogen rechargeable battery whose charge-and-discharge cycle life improved.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The positive electrode with which the nickel hydrogen rechargeable battery concerning this invention contains nickel hydroxide, Rare earth-magnesium-nickel system hydrogen storing metal alloy (however, with the sum total of the atomic number of rare earth elements and magnesium) In the nickel hydrogen rechargeable battery equipped with the negative electrode with which a ratio with the sum total of the atomic number of rare earth elements and elements other than magnesium contains 1:3 to 1:3.8, a separator, and the alkali electrolytic solution It is characterized by satisfying at least one condition in following (a) - (d).

[0007] (a) (b) in which said positive electrode contains said nickel hydroxide, the oxide which has not coprecipitated, or a hydroxide (however, the oxide of alkali metal and a hydroxide, and the oxide and hydroxide of nickel are removed) -- (c) in which said negative electrode contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel -- (d) in which said separator contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel -- said alkali electrolytic solution contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the nickel hydrogen rechargeable battery (for example, cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery) concerning this invention is explained with reference to drawing 1 . As shown in drawing 1 , in the closed-end cylinder-like container 1, the electrode group 5 produced by carrying out the laminating of a positive electrode 2, a separator 3, and the negative electrode 4, and winding in the shape of a spiral is contained. Said negative electrode 4 is arranged at the outermost periphery of said electrode group 5, and touches said container 1 electrically. The alkali electrolytic solution is held in said container 1. The 1st circular obturation plate 7 which has a hole 6 in the center is arranged at up opening of said container 1. The insulating ring-like gasket 8 is arranged between the periphery of said obturation plate 7, and the up opening circles side of said container 1, and is fixing said

obturation plate 7 to said container 1 airtightly through said gasket 8 by caulking processing which reduces the diameter of said up opening inside. An end is connected to said positive electrode 2, and, as for the positive-electrode lead 9, connection and the other end are connected to the inferior surface of tongue of said obturation plate 7. The positive-electrode terminal 10 which makes a hat configuration is attached so that said hole 6 may be covered on said obturation plate 7. The relief valve 11 made of rubber is arranged so that said hole 6 may be closed in the space surrounded with said obturation plate 7 and said positive-electrode terminal 10. The circular pressure plate 12 which consists of an insulating material which has a hole in the center is arranged so that the height of said positive-electrode terminal 10 may be projected from said hole of the pressure plate 12 on said positive-electrode terminal 10. The sheathing tube 13 has covered the periphery of said pressure plate 12, the side face of said container 1, and the pars-basilaris-ossis-occipitalis periphery of said container 1.

[0009] Next, said positive electrode 2, a negative electrode 4, a separator 3, and the alkali electrolytic solution are explained.

1) a positive electrode 2 -- this positive electrode 2 contains the nickel hydroxide which is an active material, said nickel hydroxide, the oxide which has not coprecipitated, or a hydroxide (however, the oxide of alkali metal and a hydroxide, and the oxide and hydroxide of nickel are removed).

[0010] An electrical conducting material, said oxide or said hydroxide, and a binder are added to the nickel hydroxide powder which is an active material, it kneads with water and a paste is prepared, said positive electrode fills up a conductive substrate with said paste, and after drying, it is produced by fabricating.

[0011] As for said nickel hydroxide powder, it is desirable to hold the oxide of at least one metal chosen from the group of zinc and cobalt or the mixture of a hydroxide and nickel hydroxide. The nickel hydrogen rechargeable battery which contains such nickel hydroxide powder in a positive electrode can improve remarkably charge-and-discharge capacity and the discharge property in low temperature.

[0012] As oxides other than alkali metal and nickel, at least one sort chosen from the oxide of Nb, Gd, Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, aluminum, and Si is desirable. At least one sort chosen from the hydroxide of Nb, Gd, Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, aluminum, and Si as hydroxides other than alkali metal and nickel on the other hand is desirable. In addition, either said oxide or said hydroxide may be used for said positive electrode, and both said oxide and said hydroxide may be used for it.

[0013] As said electrical conducting material, cobalt oxide, a cobalt hydroxide, metal cobalt, metal nickel, carbon, etc. can be mentioned, for example. In addition, said cobalt oxide and said cobalt hydroxide are changed into oxy-cobalt hydroxide (CoOOH) by the initial charge after assembly.

[0014] As said binder, a carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, sodium polyacrylate, polytetrafluoroethylene, and polyvinyl alcohol (PVA) can be mentioned, for example.

[0015] The metal porous body of the shape of the shape of reticulated [which was formed as said conductive substrate from the metal with which nickel, stainless steel or nickel plating was performed, for example], and sponge, fibrous, or felt can be mentioned.

[0016] In addition, when at least one of a negative electrode, a separator, and the electrolytic solutions contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel, it permits using the positive electrode which is except alkali and nickel and does not contain said nickel hydroxide, the oxide which has not coprecipitated, and a hydroxide as a positive electrode.

[0017] 2) a negative electrode 4 -- this negative electrode 4 contains the oxides or hydroxides other than a rare earth-magnesium-nickel system hydrogen storing metal alloy (however, the ratio of the sum total of the atomic number of rare earth elements and magnesium and the sum total of the atomic number of rare earth elements and elements other than magnesium 1:3 to 1:3.8), and alkali metal and nickel.

[0018] Said negative electrode is produced by the approach explained to following (1) and (2).

(1) Add electric conduction material, said oxide or said hydroxide, and a binder to the powder of said hydrogen storing metal alloy, knead with water, prepare a paste, fill up a conductive

substrate with said paste, and produce said negative electrode by fabricating after drying.

[0019] (2) Produce said negative electrode by fabricating after adding and kneading electric conduction material, said oxide or said hydroxide, and a binder to the powder of a hydrogen storing metal alloy, preparing a mixture, making said mixture hold to a conductive substrate and drying.

[0020] First, a rare earth-magnesium-nickel system hydrogen storing metal alloy is explained. At least one kind of element chosen from the rare earth elements containing Y as rare earth elements is used. Especially, the thing containing La is desirable. Moreover, a misch metal may be used as said rare earth elements. Here, a misch metal means the mixture of rare earth elements centering on *****, the content of La, Ce, Pr, and Nd is specifically 99 % of the weight or more, the content of Ce is 50 % of the weight or more, and the content of La can mention what has many La contents (Lm) compared with 30 or less % of the weight of a thing (Mm), and Mm.

[0021] As for said hydrogen storing metal alloy, it is desirable to permute by at least one kind of element by which some nickel is chosen from Co, Cu, aluminum, Sn, Cr, B, Si, W, Mn, Nb, Zn, P, V, Fe, and Ga.

[0022] When the sum total of the atomic number of rare earth elements and magnesium is set to m and the sum total of the atomic number of rare earth elements and elements other than magnesium is set to n, the ratio (z) expressed with n/m is made into the range of 3-3.8. This is based on the following reasons. If said ratio (z) is made less than into three, since it will become easy to form a stable hydride, it is hard coming to emit hydrogen and negative-electrode capacity falls. On the other hand, if said ratio (z) exceeds 3.8, in order that the sites containing the hydrogen in a hydrogen storing metal alloy may decrease in number, negative-electrode capacity falls. The more desirable range of said ratio (z) is 3-3.6.

[0023] When the sum total of the atomic number of rare earth elements and magnesium is set to m and the atomic number of magnesium is set to p, it is desirable to make into the range of 0.2-0.35 the ratio (a) expressed with p/m. A cycle property becomes it good that said ratio (a) is said range. It is surmised that this is because the oxide or hydroxide included in a positive electrode, a negative electrode, a separator, or the alkali electrolytic solution can form a protective coat in an alloy particle front face and can improve the corrosion resistance of an alloy by the interaction with Mg of a hydrogen storing metal alloy particle front face if said ratio (a) is in said within the limits. Moreover, when said ratio (a) is made less than into 0.2, there is a possibility that it may become difficult to improve a cycle property. The amount of this of Mg which exists in an alloy particle front face decreases, and it is conjectured to be because for formation of said protective coat to become inadequate. On the other hand, when said ratio (a) exceeds 0.35, there is a possibility that negative-electrode capacity may fall.

[0024] The hydrogen storing metal alloy concerning this invention is produced by a solution process, a melt quenching method, the atomizing method, the galvanizing method, the CVD method, the spatter, the rolling-out method, a sol-gel method, etc. Especially, a RF solution process, a sintering process, and a melt quenching method are desirable.

[0025] Heat treatment of 0.1 - 500 hours may be performed for the alloy obtained by such approach at the temperature of 300 degrees C or more and under the melting point in a vacuum or an inert atmosphere. As the grinding approach of said hydrogen storing metal alloy, in the mechanical grinding approaches, such as a ball mill, a pulverizer, and a jet mill, or high-pressure hydrogen, it is made to emit and occlusion and the approach of pulverizing by the cubical expansion in that case are adopted, for example.

[0026] Subsequently, oxides other than alkali metal and nickel or a hydroxide, a binder, electric conduction material, and a conductive substrate are explained. The positive electrode mentioned above having explained as oxides other than alkali metal and nickel and the same thing can be used. Especially, the oxide of Zr is desirable. The positive electrode mentioned above having explained as hydroxides other than alkali metal and nickel on the other hand and the same thing can be used. Especially, the hydroxide of Y and Zr is desirable. In addition, either said oxide or said hydroxide may be used for said negative electrode, and both said oxide and said hydroxide may be used for it.

[0027] As said binder, having used with said positive electrode 2 and the same thing can be mentioned. In addition, when producing a negative electrode by the approach of (2) mentioned above, the thing containing polytetrafluoroethylene (PTFE) is desirable.

[0028] As said electric conduction material, carbon black etc. can be mentioned, for example. As said conductive substrate, 2-dimensional substrates, such as punched metal, an expanded metal, and a nickel network, a felt-like metal porous body, and Motoki Mitsugi plates, such as a sponge-like metal substrate, can be mentioned, for example.

[0029] In addition, it permits using the negative electrode which the (i) positive electrode is except alkali metal and nickel, and does not contain said oxide and said hydroxide as a negative electrode when the (ii) separator or the electrolytic solution contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel, including said nickel hydroxide, the oxide which has not coprecipitated, or a hydroxide.

[0030] 3) a separator 3 -- this separator 3 contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel.

[0031] By adding and kneading a binder (for example, carboxymethyl cellulose) and water to said oxide or said hydroxide, said separator prepares a paste, applies said paste to the sheet made from fiber, and is produced by drying, for example.

[0032] As said sheet made from fiber, it consists of a polypropylene nonwoven fabric, a nylon nonwoven fabric, and a macromolecule nonwoven fabric like the nonwoven fabric which interweave a polypropylene fiber and nylon fiber, for example. The polypropylene nonwoven fabric with which hydrophilization processing of the front face was carried out especially is suitable.

[0033] The positive electrode mentioned above having explained as oxides other than alkali metal and nickel and the same thing can be used. The positive electrode mentioned above having explained as hydroxides other than alkali metal and nickel on the other hand and the same thing can be used. In addition, either said oxide or said hydroxide may be used for said separator, and both said oxide and said hydroxide may be used for it.

[0034] In addition, it permits using the sheet made from fiber which the (i) positive electrode is except alkali metal and nickel, and does not contain said oxide and said hydroxide as a separator when the (ii) negative electrode or the electrolytic solution contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel, including said nickel hydroxide, the oxide which has not coprecipitated, or a hydroxide.

[0035] 4) The alkali electrolytic solution of alkali ***** contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel.

[0036] As the alkali electrolytic solution, the water solution of a sodium hydroxide (NaOH), the water solution of a lithium hydroxide (LiOH), the water solution of a potassium hydroxide (KOH), the mixed liquor of NaOH and LiOH, the mixed liquor of KOH and LiOH, the mixed liquor of KOH, LiOH, and NaOH, etc. can be used, for example.

[0037] The positive electrode mentioned above having explained as oxides other than alkali metal and nickel and the same thing can be used. The positive electrode mentioned above having explained as hydroxides other than alkali metal and nickel on the other hand and the same thing can be used. Either said oxide or said hydroxide may be used for said electrolytic solution, and both said oxide and said hydroxide may be used for it.

[0038] In addition, it permits using what the (i) positive electrode is except alkali metal and nickel, and does not contain said oxide and said hydroxide as the alkali electrolytic solution when the (ii) negative electrode or a separator contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel, including nickel hydroxide, the oxide which has not coprecipitated, or a hydroxide.

[0039] Said rechargeable battery contains in either a positive electrode, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution the nickel hydroxide which is except alkali metal and nickel, and is contained in a positive electrode, the oxide which has not coprecipitated, or a hydroxide. It is desirable to make into 0.1 - 2% of the weight of the range the sum total of the amount of metals in said oxide contained in said rechargeable battery or said hydroxide to the amount of hydrogen storing metal alloys of a negative electrode. This is based on the following reasons. When said amount of metals is carried out to less than 0.1% of the weight, there is a

possibility that it may become difficult to improve a cycle property. This is conjectured to be because for the protective coat formation reaction by Mg of an alloy content, and said oxide and a hydroxide to stop being able to happen easily. If said amount of metals increases, it will become easy to produce said generation reaction, and it will be thought that the protective coat of sufficient amount for an alloy front face can be formed. However, when said amount of metals exceeds 2 % of the weight, there is a possibility that the hydrogen absorption and release reaction of an alloy may be checked by the protective coat on the front face of an alloy, and there is a possibility that a cycle property may deteriorate. The more desirable range of said amount of metals is 0.1 – 1.2 % of the weight.

[0040] The nickel hydrogen rechargeable battery concerning this invention explained above is equipped with the positive electrode containing nickel hydroxide, the negative electrode containing a rare earth-magnesium-nickel system hydrogen storing metal alloy (however, the ratio of the sum total of the atomic number of rare earth elements and magnesium and the sum total of the atomic number of rare earth elements and elements other than magnesium 1:3 to 1:3.8), a separator, and the alkali electrolytic solution, and satisfies at least one condition in following (a) – (d).

[0041] (a) (b) in which said positive electrode contains said nickel hydroxide, the oxide which has not coprecipitated, or a hydroxide (however, the oxide of alkali metal and a hydroxide, and the oxide and hydroxide of nickel are removed) -- (c) in which said negative electrode contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel -- (d) in which said separator contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel -- said alkali electrolytic solution contains the oxides or hydroxides other than alkali metal and nickel.

[0042] According to such a rechargeable battery, a charge-and-discharge cycle life can be improved. It is guessed that this is what is depended on a mechanism which is explained below. Namely, the positive electrode containing nickel hydroxide and the negative electrode containing the rare earth-magnesium-nickel system hydrogen storing metal alloy mentioned above, If the nickel hydrogen rechargeable battery equipped with the separator which intervened between said positive electrode and said negative electrode, and the alkali electrolytic solution is made to newly contain, without carrying out coprecipitation of an oxide or the hydroxide to said nickel hydroxide Since said oxide and said hydroxide stick to an alloy front face and cover an alloy front face with an interaction with Mg of the alloy content been exposed or eluted on said hydrogen storing metal alloy front face, the corrosion resistance (resistance over the alkali electrolytic solution) of an alloy can be improved. Consequently, since said rechargeable battery can control that said rare earth-magnesium-nickel system hydrogen storing metal alloy deteriorates with advance of a charge-and-discharge cycle, it can improve a cycle life.

[0043] Especially, in the case of fusibility, said oxide or said hydroxide can improve a cycle property further to alkali. This is conjectured to be to form an insoluble salt or an insoluble multiple oxide at alkali, to cover an alloy front face with an interaction with Mg of an alloy content with which said oxide which dissolved in the alkali electrolytic solution, or said hydroxide has been exposed, or has been eluted on the hydrogen storing metal alloy front face densely, and for the corrosion resistance of an alloy to improve further by it.

[0044] As said oxide or said hydroxide, moreover, the oxide of Nb, Gd, Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, aluminum, and Si, The cycle property of a rechargeable battery can be further improved by using at least one sort chosen from the hydroxide of Nb, Gd, Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, aluminum, and Si.

[0045] Moreover, a cycle property can be further improved by satisfying the conditions of (b) which said rechargeable battery mentioned above at least. Although drawing 1 mentioned above explained the example of a cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery, this invention is applicable also like the square shape nickel hydrogen rechargeable battery of the structure where the electrode group and the alkali electrolytic solution which infixed the separator and were produced between the positive electrode and the negative electrode were contained in the closed-end rectangular pipe form container.

[0046]

[Example] Hereafter, the desirable example of this invention is explained to a detail. First, an

oxide and a hydroxide explain a positive electrode A, a negative electrode A, additive-free Separator A, and the additive-free alkali electrolytic solution A.

[0047] <Production of positive electrode A> nickel hydroxide powder was kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are the cobalt hydroxide of electric conduction material, and a binder, the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0048] The hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode A> following tables 1-7 was kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of the carbon black of electric conduction material, and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0049] As a <Separator A> separator A, the polypropylene nonwoven fabric with which hydrophilization processing was performed was prepared.

[0050] The KOH water solution of eight conventions was prepared as the <alkali electrolytic-solution A> alkali electrolytic solution A.

(Example 1)

Nb 2O₅ whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 1] of Nb element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0051] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0052] (Example 2)

Gd 2O₃ whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Gd element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0053] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0054] (Example 3)

<Production of separator> Er 2O₃ Er 2O₃ whose amount of Er element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder The included separator was produced.

[0055] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0056] (Example 4)

the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention -- Bi (OH)

3 powder -- adding -- mixing -- things -- said -- a negative electrode -- A -- a hydrogen storing metal alloy -- receiving -- Bi -- an element -- conversion -- an amount -- one -- % of the weight -- it is -- Bi -- (-- OH --) -- three -- containing -- alkali -- the electrolytic solution -- having prepared .

[0057] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0058] (Example 5)

<Production of positive electrode> nickel hydroxide powder was kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are the powder of ZnO and binder whose amount of Zn element conversions to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A is 1 % of the weight, the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0059] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0060] (Example 6)

<Production of separator> Dy 2O3 Dy 2O3 whose amount of Dy element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder The included separator was produced.

[0061] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0062] (Example 7)

Ho 2O3 whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 2] of Ho element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0063] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0064] (Example 8)

MoO3 whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 2] of Mo element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0065] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After

containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0066] (Example 9)

SiO₂ whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Si element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0067] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0068] (Example 10)

<Production of a separator> aluminum 2O3 aluminum 2O3 whose amount of aluminum element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder The included separator was produced.

[0069] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0070] (Examples 1-10 of a comparison) The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0071] About the rechargeable battery of the acquired examples 1-10 and the examples 1-10 of a comparison, after performing charge of 1.2 hours with the current of 1100mAh in a room temperature, it stops for 10 minutes, and the charge-and-discharge cycle which discharges until cell voltage is set to 1V with the current of 1100mAh is given, a cycle life is measured, and the result is shown in the following tables 1 and 2. In addition, the number of cycles when discharge capacity decreases to 70% of maximum capacity shows a cycle life. Moreover, in Tables 1 and 2, the ratio (z) expressed with n/m when setting the sum total of the atomic number of the rare earth elements in a hydrogen storing metal alloy and magnesium to m, and setting the sum total of the atomic number of rare earth elements and elements other than magnesium to n is written together.

[0072]

[Table 1]

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイク ル 寿命
実施例1	La _{0.69} Mg _{0.31} Ni _{2.98} Co _{0.25} Cu _{0.1} Al _{0.01}	3.34	Nb ₂ O ₅	負極	481
比較例1	La _{0.69} Mg _{0.31} Ni _{2.98} Co _{0.25} Cu _{0.1} Al _{0.01}	3.34	無添加	—	368
実施例2	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{2.95} Co _{0.54} Mn _{0.01} Al _{0.02}	3.52	Gd ₂ O ₃	正極	457
比較例2	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{2.95} Co _{0.54} Mn _{0.01} Al _{0.02}	3.52	無添加	—	372
実施例3	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{3.21} Co _{0.38} Cu _{0.1} Al _{0.05}	3.74	Er ₂ O ₃	セパレータ	488
比較例3	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{3.21} Co _{0.38} Cu _{0.1} Al _{0.05}	3.74	無添加	—	379
実施例4	La _{0.73} Mg _{0.27} Ni _{3.05} Co _{0.23} Sn _{0.01} Cr _{0.01}	3.30	Bi(OH) ₃	電解液	462
比較例4	La _{0.73} Mg _{0.27} Ni _{3.05} Co _{0.23} Sn _{0.01} Cr _{0.01}	3.30	無添加	—	367
実施例5	La _{0.79} Mg _{0.21} Ni _{2.65} Co _{0.34} B _{0.01} Si _{0.01} W _{0.02}	3.03	ZnO	正極	403
比較例5	La _{0.79} Mg _{0.21} Ni _{2.65} Co _{0.34} B _{0.01} Si _{0.01} W _{0.02}	3.03	無添加	—	341

[0073]

[Table 2]

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイク ル 寿命
実施例6	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{3.02} Co _{0.37} Mn _{0.05} Al _{0.05} Cu _{0.05} Si _{0.03}	3.57	Dy ₂ O ₃	セパレータ	458
比較例6	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{3.02} Co _{0.37} Mn _{0.05} Al _{0.05} Cu _{0.05} Si _{0.03}	3.57	無添加	—	367
実施例7	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.88} Co _{0.23} Nb _{0.01} Zn _{0.01}	3.13	Ho ₂ O ₃	負極	466
比較例7	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.88} Co _{0.23} Nb _{0.01} Zn _{0.01}	3.13	無添加	—	356
実施例8	La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{2.88} Co _{0.11} Cr _{0.13} Zn _{0.11}	3.23	MoO ₃	負極	477
比較例8	La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{2.88} Co _{0.11} Cr _{0.13} Zn _{0.11}	3.23	無添加	—	355
実施例9	La _{0.79} Mg _{0.21} Ni _{3.17} V _{0.02} P _{0.01} Co _{0.15}	3.35	SiO ₂	正極	466
比較例9	La _{0.79} Mg _{0.21} Ni _{3.17} V _{0.02} P _{0.01} Co _{0.15}	3.35	無添加	—	375
実施例10	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{2.99} Co _{0.22} Mn _{0.05} Al _{0.01} Cu _{0.1} Zn _{0.05}	3.42	Al ₂ O ₃	セパレータ	439
比較例10	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{2.99} Co _{0.22} Mn _{0.05} Al _{0.01} Cu _{0.1} Zn _{0.05}	3.42	無添加	—	367

[0074] It is (1) Nb₂O₅ so that clearly from Tables 1 and 2. The rechargeable battery of the example 1 equipped with the included negative electrode Nb₂O₅ It compares with the rechargeable battery of the example 1 of a comparison equipped with the additive-free negative electrode, and a cycle life is a ***** and (2) Gd₂O₃. The rechargeable battery of the example 2 equipped with the included positive electrode Gd₂O₃ It compares with the rechargeable battery of the example 2 of a comparison equipped with the additive-free positive electrode, and a cycle life is a ***** and (3) Er₂O₃. The rechargeable battery of the example 3 equipped with the included separator Er₂O₃ Compared with the rechargeable battery of the example 3 of a comparison equipped with the additive-free separator, the cycle life the rechargeable battery of the example 4 equipped with the electrolytic solution containing (4) Bi(OH)₃ for a long time Bi₃(OH) Compared with the rechargeable battery of the example 4 of a comparison equipped with the additive-free electrolytic solution, the cycle life the rechargeable battery of the example 5 equipped with the positive electrode containing (5) ZnO for a long time It compares with the rechargeable battery of the example 5 of a comparison with which ZnO was equipped with the additive-free positive electrode, and a cycle life is a ***** and (6) Dy₂O₃.

The rechargeable battery of the example 6 equipped with the included separator Dy 2O₃ It compares with the rechargeable battery of the example 6 of a comparison equipped with the additive-free separator, and a cycle life is a ***** and (7) Ho 2O₃. The rechargeable battery of the example 7 equipped with the included negative electrode Ho 2O₃ It compares with the rechargeable battery of the example 7 of a comparison equipped with the additive-free negative electrode, and a cycle life is a ***** and (8) MoO₃. The rechargeable battery of the example 8 equipped with the included negative electrode MoO₃ It compares with the rechargeable battery of the example 8 of a comparison equipped with the additive-free negative electrode, and a cycle life is a ***** and (9) SiO₂. The rechargeable battery of the example 9 equipped with the included positive electrode SiO₂ It compares with the rechargeable battery of the example 9 of a comparison equipped with the additive-free positive electrode, and a cycle life is a ***** and (10) aluminum 2O₃. The rechargeable battery of the example 10 equipped with the included separator Compared with the rechargeable battery of the example 10 of a comparison with which aluminum 2O₃ was equipped with the additive-free separator, a ***** understands a cycle life.

[0075] (Example 11)

Y (OH) whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen-storing-metal-alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 3] of Y element conversions is 1 % of the weight -- three It kneaded with the carboxymethyl cellulose and the water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen-storing-metal-alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0076] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0077] (Example 12)

Y (OH) whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Y element conversions is 1 % of the weight -- three It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0078] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0079] (Example 13)

<production of separator> Y(OH)₃ Y (OH) whose amount of Y element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder -- three The included separator was produced.

[0080] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0081] (Example 14)

the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention -- Y(OH)₃ Y (OH) whose amount of Y element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by adding powder and mixing -- three The included

alkali electrolytic solution was prepared.

[0082] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0083] (Examples 15, 19, and 20)

Zr (OH) whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen-storing-metal-alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 3] of Zr element conversions is 1 % of the weight -- four It kneaded with the carboxymethyl cellulose and the water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen-storing-metal-alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0084] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0085] (Example 16)

Zr (OH) whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Zr element conversions is 1 % of the weight -- four It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0086] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0087] (Example 17)

<production of a separator> Zr 4 (OH) Zr (OH) whose amount of Zr element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder -- four The included separator was produced.

[0088] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0089] (Example 18)

the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention -- Zr (OH) 4 powder -- adding -- mixing -- things -- said -- a negative electrode -- A -- a hydrogen storing metal alloy -- receiving -- Zr -- an element -- conversion -- an amount -- one -- % of the weight -- it is -- Zr -- (-- OH --) -- four -- containing -- alkali -- the electrolytic solution -- having prepared .

[0090] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0091] (Example 21)

Y2 O3 whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said

hydrogen storing metal alloy for the hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 4] of Y element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0092] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0093] (Example 22)

Y2 O3 whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Y element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0094] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0095] (Example 23)

<Production of separator> Y2 O3 After preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder, it applied to said polypropylene nonwoven fabric, and the amount of Y element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A produced the separator containing Y2 O3 which are 1 % of the weight by drying.

[0096] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0097] (Example 24)

It is Y2 O3 to the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention. Y2 O3 whose amount of Y element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by adding powder and mixing The included alkali electrolytic solution was prepared.

[0098] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0099] (Example 25)

ZrO2 whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 4] of Zr element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels by 7g by pressing and fabricating.

[0100] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was

poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0101] (Example 26)

ZrO₂ whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Zr element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0102] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0103] (Example 27)

<Production of separator> ZrO₂ ZrO₂ whose amount of Zr element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder The included separator was produced.

[0104] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0105] (Example 28)

It is ZrO₂ to the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention. ZrO₂ whose amount of Zr element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by adding powder and mixing The included alkali electrolytic solution was prepared.

[0106] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0107] (Example 29)

V₂ O₅ whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 5] of V element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0108] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0109] (Example 30)

V₂ O₅ whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of V element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0110] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0111] (Example 31)

<Production of separator> V2 O5 After preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder, it applied to said polypropylene nonwoven fabric, and the amount of V element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A produced the separator containing V2 O5 which are 1 % of the weight by drying.

[0112] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0113] (Example 32)

It is V2 O5 to the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention. V2 O5 whose amount of V element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by adding powder and mixing The included alkali electrolytic solution was prepared.

[0114] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0115] (Example 33)

Cr 2O3 whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 5] of Cr element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0116] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0117] (Example 34)

Cr 2O3 whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Cr element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0118] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0119] (Example 35)

<Production of separator> Cr 2O3 Cr 2O3 whose amount of Cr element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a

carboxymethyl cellulose and water to powder The included separator was produced.

[0120] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0121] (Example 36)

It is Cr 2O₃ to the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention. Cr 2O₃ whose amount of Cr element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by adding powder and mixing The included alkali electrolytic solution was prepared.

[0122] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0123] (Example 37)

Yb 2O₃ whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 6] of Yb element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0124] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0125] (Example 38)

Yb 2O₃ whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Yb element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0126] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0127] (Example 39)

<Production of a separator> Yb 2O₃ Yb 2O₃ whose amount of Yb element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder The included separator was produced.

[0128] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0129] (Example 40)

It is Yb 2O₃ to the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention. Yb 2O₃ whose amount of Yb element conversions to the hydrogen storing metal

alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by adding powder and mixing The included alkali electrolytic solution was prepared.

[0130] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0131] (Example 18 of a comparison)

Y (OH) whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said hydrogen storing metal alloy for the hydrogen-storing-metal-alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 6] of Y element conversions is 1 % of the weight -- three It kneaded with the carboxymethyl cellulose and the water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen-storing-metal-alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0132] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0133] (Example 19 of a comparison)

Y (OH) whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Y element conversions is 1 % of the weight -- three It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0134] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0135] (Example 20 of a comparison)

<production of separator> Y(OH)₃ Y (OH) whose amount of Y element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder -- three The included separator was produced.

[0136] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0137] (Example 21 of a comparison)

the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention -- Y(OH)₃ Y (OH) whose amount of Y element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by adding powder and mixing -- three The included alkali electrolytic solution was prepared.

[0138] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0139] (Example 23 of a comparison)

Zr (OH) whose amount [as opposed to the carbon black of electric conduction material and said

hydrogen storing metal alloy for the hydrogen-storing-metal-alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 7] of Zr element conversions is 1 % of the weight -- four It kneaded with the carboxymethyl cellulose and the water of powder and a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen-storing-metal-alloy content produced the negative electrode for AA size cels which is 7g by pressing and fabricating.

[0140] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0141] (Example 24 of a comparison)

Zr (OH) whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Zr element conversions is 1 % of the weight -- four It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0142] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0143] (Example 25 of a comparison)

<production of a separator> Zr 4 (OH) Zr (OH) whose amount of Zr element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder -- four The included separator was produced.

[0144] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0145] (Example 26 of a comparison)

the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention -- Zr (OH) 4 powder -- adding -- mixing -- things -- said -- a negative electrode -- A -- a hydrogen storing metal alloy -- receiving -- Zr -- an element -- conversion -- an amount -- one -- % of the weight -- it is -- Zr -- (-- OH --) -- four -- containing -- alkali -- the electrolytic solution -- having prepared .

[0146] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0147] (Example 28 of a comparison)

The hydrogen storing metal alloy powder of the presentation shown in the <production of negative electrode> following table 7 The carbon black of electric conduction material, Cr 2O3 whose amount of Cr element conversions to said hydrogen storing metal alloy is 1 % of the weight Powder, It kneaded with the carboxymethyl cellulose and water of a binder, the paste was prepared, said paste was applied to the punched metal of a conductive substrate, and after drying, the hydrogen storing metal alloy content produced the negative electrode for AA size cels by 7g by pressing and fabricating.

[0148] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode around a curled form. After

containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0149] (Example 29 of a comparison)

Cr 2O₃ whose amount [as opposed to the cobalt hydroxide of electric conduction material and the hydrogen storing metal alloy of a negative electrode A for <production of positive electrode> nickel hydroxide powder] of Cr element conversions is 1 % of the weight It kneaded with the polyvinyl alcohol and water which are powder and a binder, and the paste was prepared, the foaming metal of a conductive substrate was filled up with said paste, and after drying, capacity produced the positive electrode for AA size cels of 1100mAh(s) by fabricating.

[0150] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0151] (Example 30 of a comparison)

<Production of separator> Cr 2O₃ Cr 2O₃ whose amount of Cr element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by applying to said polypropylene nonwoven fabric and drying after preparing a paste by adding and kneading a carboxymethyl cellulose and water to powder The included separator was produced.

[0152] The electrode group was produced by making said separator intervene between them and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0153] (Example 31 of a comparison)

It is Cr 2O₃ to the KOH water solution of <the alkali electrolytic solution preparation-> 8 convention. Cr 2O₃ whose amount of Cr element conversions to the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode A is 1 % of the weight by adding powder and mixing The included alkali electrolytic solution was prepared.

[0154] The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0155] (The examples 11-17 of a comparison, 22, 27, 32) The electrode group was produced by making said separator A intervene between them, and winding said positive electrode A and said negative electrode A around a curled form. After containing said electrode group in a cylindrical vessel, said alkali electrolytic solution A was poured in and geometric capacity assembled the cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size by 1100mAh(s) by performing obturation etc.

[0156] About the rechargeable battery of the acquired examples 11-40 and the examples 11-32 of a comparison, a charge-and-discharge cycle is given on the conditions same with having mentioned above, a cycle life is measured, and the result is shown in the following tables 3-7. Moreover, in Tables 3-7, the ratio (z) expressed with n/m when setting the sum total of the atomic number of the rare earth elements in a hydrogen storing metal alloy and magnesium to m, and setting the sum total of the atomic number of rare earth elements and elements other than magnesium to n is written together.

[0157]

[Table 3]

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイクル 寿命
実施例 11	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{2.98} Co _{0.35} Al _{0.01}	3.34	Y(OH) ₃	負極	505
実施例 12	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{2.98} Co _{0.35} Al _{0.01}	3.34	Y(OH) ₃	正極	448
実施例 13	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{2.98} Co _{0.35} Al _{0.01}	3.34	Y(OH) ₃	セパレータ	453
実施例 14	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{2.98} Co _{0.35} Al _{0.01}	3.34	Y(OH) ₃	電解液	455
比較例 11	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{2.98} Co _{0.35} Al _{0.01}	3.34	無添加	—	367
実施例 15	La _{0.74} Mg _{0.26} Ni _{3.37} Mn _{0.01} Al _{0.1}	3.48	Zr(OH) ₄	負極	510
実施例 16	La _{0.74} Mg _{0.26} Ni _{3.37} Mn _{0.01} Al _{0.1}	3.48	Zr(OH) ₄	正極	439
実施例 17	La _{0.74} Mg _{0.26} Ni _{3.37} Mn _{0.01} Al _{0.1}	3.48	Zr(OH) ₄	セパレータ	438
実施例 18	La _{0.74} Mg _{0.26} Ni _{3.37} Mn _{0.01} Al _{0.1}	3.48	Zr(OH) ₄	電解液	441
実施例 19	La _{0.82} Mg _{0.18} Ni _{3.37} Mn _{0.01} Al _{0.1}	3.48	Zr(OH) ₄	負極	401
実施例 20	La _{0.62} Mg _{0.38} Ni _{3.37} Mn _{0.01} Al _{0.1}	3.48	Zr(OH) ₄	負極	394
比較例 12	La _{0.74} Mg _{0.26} Ni _{3.37} Mn _{0.01} Al _{0.1}	3.48	無添加	—	365

[0158]

[Table 4]

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイクル 寿命
実施例 21	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{3.58} Co _{0.1} Al _{0.01}	3.69	Y ₂ O ₃	負極	501
実施例 22	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{3.58} Co _{0.1} Al _{0.01}	3.69	Y ₂ O ₃	正極	432
実施例 23	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{3.58} Co _{0.1} Al _{0.01}	3.69	Y ₂ O ₃	セパレータ	430
実施例 24	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{3.58} Co _{0.1} Al _{0.01}	3.69	Y ₂ O ₃	電解液	428
比較例 13	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{3.58} Co _{0.1} Al _{0.01}	3.69	無添加	—	385
実施例 25	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.78} Co _{0.27} Cu _{0.1}	3.15	ZrO ₂	負極	524
実施例 26	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.78} Co _{0.27} Cu _{0.1}	3.15	ZrO ₂	正極	431
実施例 27	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.78} Co _{0.27} Cu _{0.1}	3.15	ZrO ₂	セパレータ	428
実施例 28	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.78} Co _{0.27} Cu _{0.1}	3.15	ZrO ₂	電解液	433
比較例 14	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.78} Co _{0.27} Cu _{0.1}	3.15	無添加	—	357

[0159]

[Table 5]

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイク ル 寿命
実施例 29	La 0.79 Mg 0.21 Ni 3.1 Co 0.5 Al 0.05 W 0.01 Sn 0.03 Cu 0.01	3.70	V ₂ O ₅	負極	507
実施例 30	La 0.79 Mg 0.21 Ni 3.1 Co 0.5 Al 0.05 W 0.01 Sn 0.03 Cu 0.01	3.70	V ₂ O ₅	正極	456
実施例 31	La 0.79 Mg 0.21 Ni 3.1 Co 0.5 Al 0.05 W 0.01 Sn 0.03 Cu 0.01	3.70	V ₂ O ₅	セパレータ	448
実施例 32	La 0.79 Mg 0.21 Ni 3.1 Co 0.5 Al 0.05 W 0.01 Sn 0.03 Cu 0.01	3.70	V ₂ O ₅	電解液	460
比較例 15	La 0.79 Mg 0.21 Ni 3.1 Co 0.5 Al 0.05 W 0.01 Sn 0.03 Cu 0.01	3.70	無添加	—	377
実施例 33	La 0.66 Mg 0.34 Ni 2.58 Co 0.23 Cu 0.1 Al 0.05 Fe 0.03 Sn 0.03	3.02	Cr ₂ O ₃	負極	501
実施例 34	La 0.66 Mg 0.34 Ni 2.58 Co 0.23 Cu 0.1 Al 0.05 Fe 0.03 Sn 0.03	3.02	Cr ₂ O ₃	正極	444
実施例 35	La 0.66 Mg 0.34 Ni 2.58 Co 0.23 Cu 0.1 Al 0.05 Fe 0.03 Sn 0.03	3.02	Cr ₂ O ₃	セパレータ	430
実施例 36	La 0.66 Mg 0.34 Ni 2.58 Co 0.23 Cu 0.1 Al 0.05 Fe 0.03 Sn 0.03	3.02	Cr ₂ O ₃	電解液	420
比較例 16	La 0.66 Mg 0.34 Ni 2.58 Co 0.23 Cu 0.1 Al 0.05 Fe 0.03 Sn 0.03	3.02	無添加	—	345

[0160]

[Table 6]

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイク ル 寿命
実施例 37	La 0.77 Mg 0.23 Ni 2.78 Co 0.25 Cu 0.11 Al 0.05 Zr 0.01 Mo 0.01	3.21	Yb ₂ O ₃	負極	511
実施例 38	La 0.77 Mg 0.23 Ni 2.78 Co 0.25 Cu 0.11 Al 0.05 Zr 0.01 Mo 0.01	3.21	Yb ₂ O ₃	正極	453
実施例 39	La 0.77 Mg 0.23 Ni 2.78 Co 0.25 Cu 0.11 Al 0.05 Zr 0.01 Mo 0.01	3.21	Yb ₂ O ₃	セパレータ	452
実施例 40	La 0.77 Mg 0.23 Ni 2.78 Co 0.25 Cu 0.11 Al 0.05 Zr 0.01 Mo 0.01	3.21	Yb ₂ O ₃	電解液	435
比較例 17	La 0.77 Mg 0.23 Ni 2.78 Co 0.25 Cu 0.11 Al 0.05 Zr 0.01 Mo 0.01	3.21	無添加	—	367
比較例 18	La 0.78 Mg 0.22 Ni 2.05 W 0.44 Mo 0.24 Nb 0.14	2.87	Y(OH) ₃	負極	340
比較例 19	La 0.78 Mg 0.22 Ni 2.05 W 0.44 Mo 0.24 Nb 0.14	2.87	Y(OH) ₃	正極	328
比較例 20	La 0.78 Mg 0.22 Ni 2.05 W 0.44 Mo 0.24 Nb 0.14	2.87	Y(OH) ₃	セパレータ	319
比較例 21	La 0.78 Mg 0.22 Ni 2.05 W 0.44 Mo 0.24 Nb 0.14	2.87	Y(OH) ₃	電解液	324
比較例 22	La 0.78 Mg 0.22 Ni 2.05 W 0.44 Mo 0.24 Nb 0.14	2.87	無添加	—	265

[0161]

[Table 7]

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	溶媒 (添加) 箇所	サイクル 寿命
比較例 23	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{3.65} Co _{0.2} Sn _{0.1}	3.95	Zr(OH) ₄	負極	366
比較例 24	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{3.65} Co _{0.2} Sn _{0.1}	3.95	Zr(OH) ₄	正極	348
比較例 25	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{3.65} Co _{0.2} Sn _{0.1}	3.95	Zr(OH) ₄	セパレータ	339
比較例 26	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{3.65} Co _{0.2} Sn _{0.1}	3.95	Zr(OH) ₄	電解液	341
比較例 27	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{3.65} Co _{0.2} Sn _{0.1}	3.95	無添加	—	279
比較例 28	LaNi _{2.58} Co _{0.23} Cu _{0.1} Al _{0.05} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	Cr ₂ O ₃	負極	325
比較例 29	LaNi _{2.58} Co _{0.23} Cu _{0.1} Al _{0.05} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	Cr ₂ O ₃	正極	322
比較例 30	LaNi _{2.58} Co _{0.23} Cu _{0.1} Al _{0.05} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	Cr ₂ O ₃	セパレータ	319
比較例 31	LaNi _{2.58} Co _{0.23} Cu _{0.1} Al _{0.05} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	Cr ₂ O ₃	電解液	323
比較例 32	LaNi _{2.58} Co _{0.23} Cu _{0.1} Al _{0.05} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	無添加	—	310

[0162] Either (1) positive electrode, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution are Y(OH)₃ so that clearly from Table 3 - 7. The rechargeable battery of the examples 11-14 to include Y(OH)₃ Compared with the rechargeable battery of the additive-free example 11 of a comparison, a cycle life is long. (2) Either a positive electrode, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution are Zr(OH)₄. The rechargeable battery of the examples 15-20 to include Zr₄(OH) Compared with the rechargeable battery of the additive-free example 12 of a comparison, a cycle life is long. (3) Either a positive electrode, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution are Y₂O₃. The rechargeable battery of the examples 21-24 to include Y₂O₃ Compared with the rechargeable battery of the additive-free example 13 of a comparison, a cycle life is long. (4) Either a positive electrode, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution are ZrO₂. The rechargeable battery of the examples 25-28 to include ZrO₂ Compared with the rechargeable battery of the additive-free example 14 of a comparison, a cycle life is long. (5) Either a positive electrode, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution are V₂O₅. The rechargeable battery of the examples 29-32 to include V₂O₅ Compared with the rechargeable battery of the additive-free example 15 of a comparison, a cycle life is long. (6) Either a positive electrode, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution are Cr₂O₃. The rechargeable battery of the examples 33-36 to include Cr₂O₃ Compared with the rechargeable battery of the additive-free example 16 of a comparison, a cycle life is long. (7) Either a positive electrode, a negative electrode, a separator and the electrolytic solution are Yb₂O₃. The rechargeable battery of the examples 37-40 to include is Yb₂O₃. Compared with the rechargeable battery of the additive-free example 17 of a comparison, a ***** understands a cycle life. Moreover, the maximum discharge capacity of the rechargeable battery of examples 19 and 20 was 885mAh(s) and 821mAh to the maximum discharge capacity of the rechargeable battery of an example 15 having been 1125mAh(s), respectively.

[0163] The rechargeable battery of the examples 18-27 of a comparison equipped with the negative electrode which, on the other hand, contains the hydrogen storing metal alloy with which a ratio (z) separates from 3-3.8, and the rechargeable battery of the examples 28-32 of a comparison equipped with the negative electrode containing the hydrogen storing metal alloy which does not contain Mg had the short cycle life, and, moreover, a poor capacity was produced.

[0164]

[Effect of the Invention] The remarkable effectiveness of being able to improve a cycle property, maintaining high capacity according to the nickel hydrogen rechargeable battery built over this invention as explained in full detail above is done so.

[Translation done.]

Error Message 4147

Too many users request transrating at present.
The server cannot precess your request.
Please try again after few minutes.

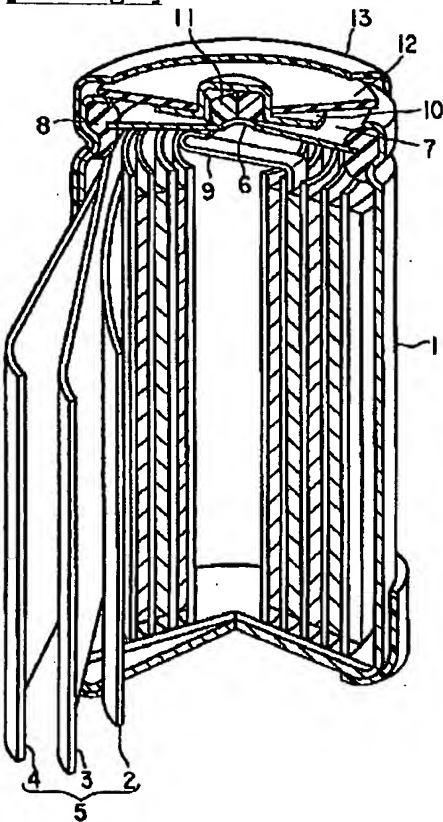
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-21439
(P2000-21439A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/30		H 0 1 M 10/30	A 5 H 0 0 3
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	F 5 H 0 1 6
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	Z 5 H 0 2 1
4/24		4/24	J 5 H 0 2 8
4/32		4/32	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-184450

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 稲葉 隆道

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 酒井 勲

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

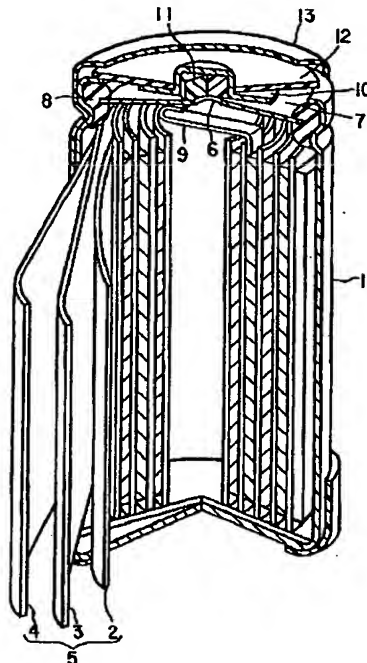
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル水素二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクル寿命が向上されたニッケル水素二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 水酸化ニッケルを含む正極と、希土類-マグネシウム-ニッケル系水素吸蔵合金（但し、希土類元素及びマグネシウムの原子数の合計と、希土類元素及びマグネシウム以外の元素の原子数の合計との比が1：3～1：3.8）を含む負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたニッケル水素二次電池において、（a）～（d）のうちの少なくとも1つの条件を満足することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルを含む正極と、希土類－マグネシウム－ニッケル系水素吸蔵合金（但し、希土類元素及びマグネシウムの原子数の合計と、希土類元素及びマグネシウム以外の元素の原子数の合計との比が1：3～1：3.8）を含む負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたニッケル水素二次電池において、下記の（a）～（d）のうちの少なくとも1つの条件を満足することを特徴とするニッケル水素二次電池。

（a）前記正極は、前記水酸化ニッケルと共沈していない酸化物あるいは水酸化物（但し、アルカリ金属の酸化物及び水酸化物と、ニッケルの酸化物及び水酸化物を除く）を含む、

（b）前記負極は、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物あるいは水酸化物を含む、

（c）前記セパレータは、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物あるいは水酸化物を含む、

（d）前記アルカリ電解液は、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物あるいは水酸化物を含む。

【請求項2】 前記酸化物あるいは前記水酸化物は、N、b、Gd、Er、Bi、Zn、Dy、Ho、Y、Zr、V、Cr、Yb、Mo、Al及びSiの酸化物もしくは水酸化物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のニッケル水素二次電池。

【請求項3】 少なくとも前記（b）の条件を満足することを特徴とする請求項1記載のニッケル水素二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ニッケル水素二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 水素吸蔵合金は、安全に、かつ容易にエネルギー源としての水素を貯蔵できる合金であり、新しいエネルギー変換及び貯蔵材料として非常に注目されている。機能性新素材としての水素吸蔵合金の応用分野は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱－機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とした電池、合成化学における触媒、温度センサなどの広範囲に亘って提案されている。

【0003】 特に、水素吸蔵合金を負極とするニッケル－水素二次電池への応用が盛んに行われており、各種小型・軽量ポータブル電子機器の電源として使用されている。これらの機器に搭載する二次電池は、高容量で、かつサイクル特性が良好なものが望まれている。

【0004】 ところで、ニッケル水素二次電池の負極に用いられる水素吸蔵合金として、希土類－マグネシウム－ニッケル系水素吸蔵合金が知られている。このような水素吸蔵合金を含む負極を備えたニッケル水素二次電池は、水素吸蔵合金としてAB₂系合金を含む負極を備え

た二次電池に比べて高容量を実現できるものの、サイクル特性の改善が要望されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明では、AB₂系水素吸蔵合金よりも高容量な希土類－マグネシウム－ニッケル系水素吸蔵合金を含む負極を備えたニッケル水素二次電池において、水素吸蔵合金の酸化によりサイクル特性が劣化するという問題を特定の酸化物あるいは水酸化物を含むことにより解決し、充放電サイクル寿命が向上されたニッケル水素二次電池を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るニッケル水素二次電池は、水酸化ニッケルを含む正極と、希土類－マグネシウム－ニッケル系水素吸蔵合金（但し、希土類元素及びマグネシウムの原子数の合計と、希土類元素及びマグネシウム以外の元素の原子数の合計との比が1：3～1：3.8）を含む負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを備えたニッケル水素二次電池において、下記の（a）～（d）のうちの少なくとも1つの条件を満足することを特徴とするものである。

【0007】 （a）前記正極は、前記水酸化ニッケルと共沈していない酸化物あるいは水酸化物（但し、アルカリ金属の酸化物及び水酸化物と、ニッケルの酸化物及び水酸化物を除く）を含む、（b）前記負極は、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物あるいは水酸化物を含む、（c）前記セパレータは、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物あるいは水酸化物を含む、（d）前記アルカリ電解液は、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物あるいは水酸化物を含む。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係るニッケル水素二次電池（例えば、円筒形ニッケル水素二次電池）を図1を参照して説明する。図1に示すように有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に收容されてい

る。中央に孔6を有する円形の第1の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐよ

うに配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0009】次に、前記正極2、負極4、セパレータ3およびアルカリ電解液について説明する。

1) 正極2

この正極2は、活物質である水酸化ニッケルと、前記水酸化ニッケルと共沈していない酸化物あるいは水酸化物（但し、アルカリ金属の酸化物及び水酸化物と、ニッケルの酸化物及び水酸化物を除く）を含む。

【0010】前記正極は、例えば、活物質である水酸化ニッケル粉末に導電材料、前記酸化物もしくは前記水酸化物及び結着剤を添加し、水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより作製される。

【0011】前記水酸化ニッケル粉末は、亜鉛及びコバルトの群から選択した少なくとも1つの金属の酸化物もしくは水酸化物と水酸化ニッケルとの混合物を保持していることが好ましい。正極にこのような水酸化ニッケル粉末を含むニッケル水素二次電池は、充放電容量及び低温での放電特性を著しく向上することができる。

【0012】アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物としては、Nb, Gd, Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, Al及びSiの酸化物から選ばれる少なくとも1種が好ましい。一方、アルカリ金属及びニッケル以外の水酸化物としては、Nb, Gd, Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, Al及びSiの水酸化物から選ばれる少なくとも1種が好ましい。なお、前記正極には、前記酸化物か、あるいは前記水酸化物のいずれか一方を用いても良いし、前記酸化物及び前記水酸化物の両者を用いても良い。

【0013】前記導電材料としては、例えばコバルト酸化物、コバルト水酸化物、金属コバルト、金属ニッケル、炭素等を挙げることができる。なお、前記コバルト酸化物及び前記コバルト水酸化物は、組立後、例えば初充電により、オキシ水酸化コバルト(CoOOH)に変換される。

【0014】前記結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール(PVA)を挙げることができる。

【0015】前記導電性基板としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルメッキが施された金属から形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体を挙げることができる。

【0016】なお、負極、セパレータ及び電解液のうち

少なくとも一つが、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物もしくは水酸化物を含む場合、正極として、アルカリ及びニッケル以外で、かつ前記水酸化ニッケルと共沈していない酸化物及び水酸化物を含まない正極を用いることを許容する。

【0017】2) 負極4

この負極4は、希土類-マグネシウム-ニッケル系水素吸蔵合金（但し、希土類元素及びマグネシウムの原子数の合計と、希土類元素及びマグネシウム以外の元素の原子数の合計との比が1:3~1:3.8）と、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物もしくは水酸化物を含む。

【0018】前記負極は、例えば、以下の(1)、

(2)に説明する方法によって作製される。

(1) 前記水素吸蔵合金の粉末に導電材、前記酸化物もしくは前記水酸化物及び結着剤を添加し、水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより前記負極を作製する。

【0019】(2) 水素吸蔵合金の粉末に導電材、前記酸化物もしくは前記水酸化物及び結着剤を添加し、混練して合剤を調製し、前記合剤を導電性基板に保持させ、乾燥した後、成形することにより前記負極を作製する。

【0020】まず、希土類-マグネシウム-ニッケル系水素吸蔵合金について説明する。希土類元素としては、Yを含む希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種類の元素が用いられる。中でも、Laを含むものが好ましい。また、前記希土類元素として、ミッシュメタルを用いても良い。ここで、ミッシュメタルとは、軽希土を中心とした希土類元素の混合物を意味し、具体的にはLa, Ce, Pr及びNdの含有量が99重量%以上で、そのうちCeの含有量が50重量%以上で、かつLaの含有量が30重量%以下のもの(Mm)、Mmに比べてLa含有量が多いもの(Lm)などを挙げることができる。

【0021】前記水素吸蔵合金は、ニッケルの一部がCo, Cu, Al, Sn, Cr, B, Si, W, Mn, Nb, Zn, P, V, Fe及びGaから選ばれる少なくとも1種類の元素で置換されていることが好ましい。

【0022】希土類元素及びマグネシウムの原子数の合計をmとし、希土類元素及びマグネシウム以外の元素の原子数の合計をnとした時、 n/m で表される比(z)を3~3.8の範囲にする。これは次のような理由によるものである。前記比(z)を3未満にすると、安定な水素化物を形成しやすくなるため、水素を放出し難くなり、負極容量が低下する。一方、前記比(z)が3.8を越えると、水素吸蔵合金中の水素が入るサイトが減少するため、負極容量が低下する。前記比(z)のより好ましい範囲は、3~3.6である。

【0023】希土類元素及びマグネシウムの原子数の合

計を m とし、マグネシウムの原子数を p とした時、 p/m で表される比 (a) を $0.2 \sim 0.35$ の範囲にすることが好ましい。前記比 (a) が前記範囲であると、サイクル特性が良好になる。これは、前記比 (a) が前記範囲内にあると、正極、負極、セパレータあるいはアルカリ電解液に含ませた酸化物もしくは水酸化物が、水素吸蔵合金粒子表面の Mg との相互作用により、合金粒子表面に保護膜を形成することができ、合金の耐食性を向上できるためであると推測される。また、前記比 (a) を 0.2 未満にすると、サイクル特性を向上することが困難になる恐れがある。これは、合金粒子表面に存在する Mg の量が少なくなり、前記保護膜の形成が不十分になるためであると推測される。一方、前記比 (a) が 0.35 を越えると、負極容量が低下する恐れがある。

【0024】本発明に係わる水素吸蔵合金は、例えば溶解法、液体急冷法、アトマイズ法、めっき法、CVD法、スパッタ法、圧延法、ソル・ゲル法等により作製される。特に、高周波溶解法、焼結法および液体急冷法が好ましい。

【0025】このような方法で得られた合金を真空中もしくは不活性雰囲気中で $300^{\circ}C$ 以上、融点未満の温度で $0.1 \sim 500$ 時間の熱処理を施してもよい。前記水素吸蔵合金の粉碎方法としては、例えば、ボールミル、バルベライザー、ジェットミル等の機械的粉碎方法、または高圧の水素を吸蔵・放出させ、その際の体積膨張により粉碎する方法が採用される。

【0026】次いで、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物もしくは水酸化物、結着剤、導電材及び導電性基板について説明する。アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物としては、前述した正極で説明したのと同様なものを用いることができる。中でも、 Zr の酸化物が好ましい。一方、アルカリ金属及びニッケル以外の水酸化物としては、前述した正極で説明したのと同様なものを用いることができる。中でも、 Y 、 Zr の水酸化物が好ましい。なお、前記負極には、前記酸化物か、あるいは前記水酸化物のいずれか一方を用いても良いし、前記酸化物及び前記水酸化物の両者を用いても良い。

【0027】前記結着剤としては、前記正極2で用いたのと同様なものを挙げることができる。なお、前述した(2)の方法で負極を作製する場合、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含むものが好ましい。

【0028】前記導電材としては、例えば、カーボンブラック等を挙げるができる。前記導電性基板としては、例えば、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、ニッケルネットなどの二次元基板や、フェルト状金属多孔体や、スポンジ状金属基板などの三次元基板を挙げるができる。

【0029】なお、(i)正極がアルカリ金属及びニッケル以外で、かつ前記水酸化ニッケルと共沈していない酸化物もしくは水酸化物を含むか、あるいは(ii)セ

パレータもしくは電解液が、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物もしくは水酸化物を含む場合、負極として、前記酸化物及び前記水酸化物を含まない負極を用いることを許容する。

【0030】3)セパレータ3

このセパレータ3は、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物もしくは水酸化物を含む。

【0031】前記セパレータは、例えば、前記酸化物あるいは前記水酸化物にバインダー(例えば、カルボキシメチルセルロース)及び水を添加して混練することによりペーストを調製し、前記ペーストを繊維製シートに塗布し、乾燥することにより作製される。

【0032】前記繊維製シートとしては、例えば、ポリプロピレン不織布、ナイロン不織布、ポリプロピレン繊維とナイロン繊維を混織した不織布のような高分子不織布からなる。特に、表面が親水化処理されたポリプロピレン不織布が好適である。

【0033】アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物としては、前述した正極で説明したのと同様なものを用いることができる。一方、アルカリ金属及びニッケル以外の水酸化物としては、前述した正極で説明したのと同様なものを用いることができる。なお、前記セパレータには、前記酸化物か、あるいは前記水酸化物のいずれか一方を用いても良いし、前記酸化物及び前記水酸化物の両者を用いても良い。

【0034】なお、(i)正極がアルカリ金属及びニッケル以外で、かつ前記水酸化ニッケルと共沈していない酸化物もしくは水酸化物を含むか、あるいは(ii)負極もしくは電解液が、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物もしくは水酸化物を含む場合、セパレータとして、前記酸化物及び前記水酸化物を含まない繊維製シートを用いることを許容する。

【0035】4)アルカリ電解液

このアルカリ電解液は、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物もしくは水酸化物を含む。

【0036】アルカリ電解液としては、例えば、水酸化ナトリウム($NaOH$)の水溶液、水酸化リチウム($LiOH$)の水溶液、水酸化カリウム(KOH)の水溶液、 $NaOH$ と $LiOH$ の混合液、 KOH と $LiOH$ の混合液、 KOH と $LiOH$ と $NaOH$ の混合液等を用いることができる。

【0037】アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物としては、前述した正極で説明したのと同様なものを用いることができる。一方、アルカリ金属及びニッケル以外の水酸化物としては、前述した正極で説明したのと同様なものを用いることができる。前記電解液には、前記酸化物か、あるいは前記水酸化物のいずれか一方を用いても良いし、前記酸化物及び前記水酸化物の両者を用いても良い。

【0038】なお、(i)正極がアルカリ金属及びニッ

ケル以外で、かつ水酸化ニッケルと共沈していない酸化物もしくは水酸化物を含むか、または(i i)負極もしくはセバレータが、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物もしくは水酸化物を含む場合、アルカリ電解液として、前記酸化物及び前記水酸化物を含まないものを用いることを許容する。

【0039】前記二次電池は、アルカリ金属及びニッケル以外で、かつ正極に含まれる水酸化ニッケルと共沈していない酸化物もしくは水酸化物を正極、負極、セバレータ及び電解液のいずれかに含む。前記二次電池に含まれる前記酸化物もしくは前記水酸化物中の金属量の合計を、負極の水素吸蔵合金量に対して0.1~2重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記金属量を0.1重量%未満にすると、サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。これは、合金成分のMgと前記酸化物、水酸化物とによる保護膜形成反応が起こり難くなるためであると推測される。前記金属量が多くなると、前記生成反応が生じやすくなり、合金表面に十分な量の保護膜を形成できるものと考えられる。しかしながら、前記金属量が2重量%を越え、合金表面の保護膜により合金の水素吸蔵・放出反応が阻害される恐れがあり、サイクル特性が劣化する恐れがある。前記金属量のより好ましい範囲は、0.1~1.2重量%である。

【0040】以上説明した本発明に係るニッケル水素二次電池は、水酸化ニッケルを含む正極と、希土類-マグネシウム-ニッケル系水素吸蔵合金(但し、希土類元素及びマグネシウムの原子数の合計と、希土類元素及びマグネシウム以外の元素の原子数の合計との比が1:3~1:3.8)を含む負極と、セバレータと、アルカリ電解液とを備え、かつ下記の(a)~(d)のうちの少なくとも1つの条件を満足する。

【0041】(a)前記正極は、前記水酸化ニッケルと共沈していない酸化物あるいは水酸化物(但し、アルカリ金属の酸化物及び水酸化物と、ニッケルの酸化物及び水酸化物を除く)を含む、(b)前記負極は、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物あるいは水酸化物を含む、(c)前記セバレータは、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物あるいは水酸化物を含む、(d)前記アルカリ電解液は、アルカリ金属及びニッケル以外の酸化物あるいは水酸化物を含む。

【0042】このような二次電池によれば、充放電サイクル寿命を向上することができる。これは以下に説明するようなメカニズムによるものと推測される。すなわち、水酸化ニッケルを含む正極と、前述した希土類-マグネシウム-ニッケル系水素吸蔵合金を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に介在されたセバレータと、アルカリ電解液とを備えたニッケル水素二次電池に、酸化物もしくは水酸化物を前記水酸化ニッケルと共沈させずに新たに含有させると、前記酸化物や、前記水酸化物

が、前記水素吸蔵合金表面に露出あるいは溶出してきた合金成分のMgとの相互作用によって合金表面に吸着し、合金表面を被覆するため、合金の耐食性(アルカリ電解液に対する耐性)を向上することができる。その結果、前記二次電池は、充放電サイクルの進行に伴って前記希土類-マグネシウム-ニッケル系水素吸蔵合金が劣化するのを抑制することができるため、サイクル寿命を向上することができる。

【0043】特に、前記酸化物もしくは前記水酸化物がアルカリに可溶性の場合、サイクル特性を更に向上することができる。これは、アルカリ電解液に溶解した前記酸化物もしくは前記水酸化物が、水素吸蔵合金表面に露出あるいは溶出してきた合金成分のMgとの相互作用により、アルカリに不溶性の塩または複酸化物を形成し、合金表面を密に被覆して合金の耐食性が更に向上されるためであると推測される。

【0044】また、前記酸化物あるいは前記水酸化物として、Nb, Gd, Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, Al及びSiの酸化物と、Nb, Gd, Er, Bi, Zn, Dy, Ho, Y, Zr, V, Cr, Yb, Mo, Al及びSiの水酸化物とから選ばれる少なくとも1種を用いることによって、二次電池のサイクル特性をより一層向上することができる。

【0045】また、前記二次電池が少なくとも前述した(b)の条件を満足することによって、サイクル特性をより一層向上することができる。前述した図1では円筒形ニッケル水素二次電池の例を説明したが、本発明は、正極と負極の間にセバレータを介装して作製された電極群及びアルカリ電解液が有底角筒形容器内に収納された構造の角形ニッケル水素二次電池にも同様に適用することができる。

【0046】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。まず、酸化物及び水酸化物が無添加の正極A、負極A、セバレータA及びアルカリ電解液Aについて説明する。

【0047】<正極Aの作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0048】<負極Aの作製>下記表1~7に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0049】<セバレータA>セバレータAとして、親水化処理が施されたポリプロピレン不織布を用意した。

【0050】<アルカリ電解液A>アルカリ電解液Aとして、8規定のKOH水溶液を用意した。

(実施例1)

<負極の作製>下記表1に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するNb元素換算量が1重量%のNb、O₂の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のバンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0051】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0052】(実施例2)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するGd元素換算量が1重量%のGd、O₂の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0053】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0054】(実施例3)

<セバレータの作製>Er₂O₃の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するEr元素換算量が1重量%のEr₂O₃を含むセバレータを作製した。

【0055】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0056】(実施例4)

<アルカリ電解液の調製>8規定のKOH水溶液にBi(OH)₃の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するBi元素換算量が1重量%

のBi(OH)₃を含むアルカリ電解液を調製した。

【0057】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0058】(実施例5)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するZn元素換算量が1重量%のZnOの粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0059】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0060】(実施例6)

<セバレータの作製>Dy₂O₃の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するDy元素換算量が1重量%のDy₂O₃を含むセバレータを作製した。

【0061】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0062】(実施例7)

<負極の作製>下記表2に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するHo元素換算量が1重量%のHo₂O₃の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のバンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0063】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0064】(実施例8)

＜負極の作製＞下記表2に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するMo元素換算量が1重量%のMoO₃の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0065】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0066】（実施例9）

＜正極の作製＞水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するSi元素換算量が1重量%のSiO₂の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0067】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0068】（実施例10）

＜セバレータの作製＞Al₂O₃の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりベ

＊ーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するAl元素換算量が1重量%のAl₂O₃を含むセバレータを作製した。

【0069】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0070】（比較例1～10）前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0071】得られた実施例1～10及び比較例1～10の二次電池について、室温において、1100mAhの電流で1.2時間の充電を行った後、10分間休止し、1100mAhの電流で電池電圧が1Vになるまで放電する充放電サイクルを施し、サイクル寿命を測定し、その結果を下記表1、2に示す。なお、サイクル寿命は、放電容量が最大容量の70%に減少したときのサイクル数で示す。また、表1、2には、水素吸蔵合金における希土類元素及びマグネシウムの原子数の合計をmとし、希土類元素及びマグネシウム以外の元素の原子数の合計をnとした時の、n/mで表される比（z）を併記する。

【0072】

【表1】

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイクル 寿命
実施例1	La _{0.69} Mg _{0.31} Ni _{2.98} Co _{0.25} Cu _{0.1} Al _{0.01}	3.34	Nb ₂ O ₅	負極	481
比較例1	La _{0.69} Mg _{0.31} Ni _{2.98} Co _{0.25} Cu _{0.1} Al _{0.01}	3.34	無添加	—	368
実施例2	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{2.95} Co _{0.54} Mn _{0.01} Al _{0.02}	3.52	Gd ₂ O ₃	正極	457
比較例2	La _{0.78} Mg _{0.22} Ni _{2.95} Co _{0.54} Mn _{0.01} Al _{0.02}	3.52	無添加	—	372
実施例3	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{3.21} Co _{0.38} Cu _{0.1} Al _{0.05}	3.74	Er ₂ O ₃	セバレータ	488
比較例3	La _{0.68} Mg _{0.32} Ni _{3.21} Co _{0.38} Cu _{0.1} Al _{0.05}	3.74	無添加	—	379
実施例4	La _{0.73} Mg _{0.27} Ni _{3.05} Co _{0.23} Sn _{0.01} Cr _{0.01}	3.30	Bi(OH) ₃	電解液	462
比較例4	La _{0.73} Mg _{0.27} Ni _{3.05} Co _{0.23} Sn _{0.01} Cr _{0.01}	3.30	無添加	—	367
実施例5	La _{0.79} Mg _{0.21} Ni _{2.65} Co _{0.34} B _{0.01} Si _{0.01} W _{0.02}	3.03	ZnO	正極	403
比較例5	La _{0.79} Mg _{0.21} Ni _{2.65} Co _{0.34} B _{0.01} Si _{0.01} W _{0.02}	3.03	無添加	—	341

【0073】

【表2】

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイク ル 寿命
実施例6	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{3.02} Co _{0.37} Mn _{0.05} Al _{0.05} Cu _{0.05} Si _{0.03}	3.57	Dy ₂ O ₃	セパレータ	458
比較例6	La _{0.67} Mg _{0.33} Ni _{3.02} Co _{0.37} Mn _{0.05} Al _{0.05} Cu _{0.05} Si _{0.03}	3.57	無添加	—	367
実施例7	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.88} Co _{0.23} Nb _{0.01} Zn _{0.01}	3.13	Ho ₂ O ₃	負極	466
比較例7	La _{0.66} Mg _{0.34} Ni _{2.88} Co _{0.23} Nb _{0.01} Zn _{0.01}	3.13	無添加	—	356
実施例8	La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{2.88} Co _{0.11} Cr _{0.13} Zn _{0.11}	3.23	MoO ₃	負極	477
比較例8	La _{0.75} Mg _{0.25} Ni _{2.88} Co _{0.11} Cr _{0.13} Zn _{0.11}	3.23	無添加	—	355
実施例9	La _{0.79} Mg _{0.21} Ni _{3.17} V _{0.02} P _{0.01} Co _{0.15}	3.35	SiO ₂	正極	466
比較例9	La _{0.79} Mg _{0.21} Ni _{3.17} V _{0.02} P _{0.01} Co _{0.15}	3.35	無添加	—	375
実施例10	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{2.99} Co _{0.22} Mn _{0.05} Al _{0.01} Cu _{0.1} Zn _{0.05}	3.42	Al ₂ O ₃	セパレータ	439
比較例10	La _{0.7} Mg _{0.3} Ni _{2.99} Co _{0.22} Mn _{0.05} Al _{0.01} Cu _{0.1} Zn _{0.05}	3.42	無添加	—	367

【0074】表1、2から明らかなように、(1)Nb、O、を含む負極を備えた実施例1の二次電池は、Nb、O、が無添加の負極を備えた比較例1の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと、(2)Gd₂O₃、を含む正極を備えた実施例2の二次電池は、Gd₂O₃、が無添加の正極を備えた比較例2の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと、(3)Er₂O₃、を含むセパレータを備えた実施例3の二次電池は、Er₂O₃、が無添加のセパレータを備えた比較例3の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと、(4)Bi(OH)₃、を含む電解液を備えた実施例4の二次電池は、Bi(OH)₃、が無添加の電解液を備えた比較例4の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと、(5)ZnOを含む正極を備えた実施例5の二次電池は、ZnOが無添加の正極を備えた比較例5の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと、

(6)Dy₂O₃、を含むセパレータを備えた実施例6の二次電池は、Dy₂O₃、が無添加のセパレータを備えた比較例6の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと、

(7)Ho₂O₃、を含む負極を備えた実施例7の二次電池は、Ho₂O₃、が無添加の負極を備えた比較例7の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと、(8)MoO₃、を含む負極を備えた実施例8の二次電池は、MoO₃、が無添加の負極を備えた比較例8の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと、(9)SiO₂、を含む正極を備えた実施例9の二次電池は、SiO₂、が無添加の正極を備えた比較例9の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと、(10)Al₂O₃、を含むセパレータを備えた実施例10の二次電池は、Al₂O₃、が無添加のセパレータを備えた比較例10の二次電池に比べてサイクル寿命が長いことがわかる。

【0075】(実施例11)

<負極の作製>下記表3に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対

するY元素換算量が1重量%のY(OH)₃の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0076】前記正極A及び前記負極をその間に前記セパレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0077】(実施例12)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%のY(OH)₃の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0078】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セパレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0079】(実施例13)

<セパレータの作製>Y(OH)₃の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%のY(OH)₃を含むセパレータを作製した。

【0080】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0081】(実施例14)

<アルカリ電解液の調製>8規定のKOH水溶液にY(OH)₂の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%のY(OH)₂を含むアルカリ電解液を調製した。

【0082】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0083】(実施例15、19、20)

<負極の作製>下記表3に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%のZr(OH)₂の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0084】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0085】(実施例16)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%のZr(OH)₂の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0086】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0087】(実施例17)

<セバレータの作製>Zr(OH)₂の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に

塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%のZr(OH)₂を含むセバレータを作製した。

【0088】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

10 【0089】(実施例18)

<アルカリ電解液の調製>8規定のKOH水溶液にZr(OH)₂の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%のZr(OH)₂を含むアルカリ電解液を調製した。

【0090】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0091】(実施例21)

<負極の作製>下記表4に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%のY₂O₃の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

30 【0092】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0093】(実施例22)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%のY₂O₃の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

40 【0094】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0095】(実施例23)

＜セバレータの作製＞ Y_2O_3 の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%の Y_2O_3 を含むセバレータを作製した。

【0096】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0097】（実施例24）

＜アルカリ電解液の調製＞8規定のKOH水溶液に Y_2O_3 の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%の Y_2O_3 を含むアルカリ電解液を調製した。

【0098】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0099】（実施例25）

＜負極の作製＞下記表4に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%の ZrO_2 の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gで、AAサイズセル用負極を作製した。

【0100】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0101】（実施例26）

＜正極の作製＞水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%の ZrO_2 の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0102】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うこと

とにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0103】（実施例27）

＜セバレータの作製＞ ZrO_2 の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%の ZrO_2 を含むセバレータを作製した。

【0104】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0105】（実施例28）

＜アルカリ電解液の調製＞8規定のKOH水溶液に ZrO_2 の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%の ZrO_2 を含むアルカリ電解液を調製した。

【0106】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0107】（実施例29）

＜負極の作製＞下記表5に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するV元素換算量が1重量%の V_2O_5 の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0108】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0109】（実施例30）

＜正極の作製＞水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するV元素換算量が1重量%の V_2O_5 の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0110】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セ

バレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0111】(実施例31)

<セバレータの作製>V₂O₅の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するV元素換算量が1重量%のV₂O₅を含むセバレータを作製した。

【0112】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0113】(実施例32)

<アルカリ電解液の調製>8規定のKOH水溶液にV₂O₅の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するV元素換算量が1重量%のV₂O₅を含むアルカリ電解液を調製した。

【0114】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0115】(実施例33)

<負極の作製>下記表5に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するCr元素換算量が1重量%のCr₂O₃の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0116】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0117】(実施例34)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するCr元素換算量が1重量%のCr₂O₃の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、

乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0118】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0119】(実施例35)

<セバレータの作製>Cr₂O₃の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するCr元素換算量が1重量%のCr₂O₃を含むセバレータを作製した。

【0120】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0121】(実施例36)

<アルカリ電解液の調製>8規定のKOH水溶液にCr₂O₃の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するCr元素換算量が1重量%のCr₂O₃を含むアルカリ電解液を調製した。

【0122】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0123】(実施例37)

<負極の作製>下記表6に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するYb元素換算量が1重量%のYb₂O₃の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0124】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0125】(実施例38)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するYb元素換算

量が1重量%のYb, O₂の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0126】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セパレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0127】(実施例39)

<セパレータの作製>Yb, O₂の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するYb元素換算量が1重量%のYb, O₂を含むセパレータを作製した。

【0128】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セパレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0129】(実施例40)

<アルカリ電解液の調製>8規定のKOH水溶液にYb, O₂の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するYb元素換算量が1重量%のYb, O₂を含むアルカリ電解液を調製した。

【0130】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セパレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0131】(比較例18)

<負極の作製>下記表6に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%のY(OH)₃の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0132】前記正極A及び前記負極をその間に前記セパレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0133】(比較例19)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%のY(OH)₃の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0134】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セパレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0135】(比較例20)

<セパレータの作製>Y(OH)₃の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%のY(OH)₃を含むセパレータを作製した。

【0136】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セパレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0137】(比較例21)

<アルカリ電解液の調製>8規定のKOH水溶液にY(OH)₃の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するY元素換算量が1重量%のY(OH)₃を含むアルカリ電解液を調製した。

【0138】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セパレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0139】(比較例23)

<負極の作製>下記表7に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%のZr(OH)₄の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gのAAサイズセル用負極を作製した。

【0140】前記正極A及び前記負極をその間に前記セパレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納し

た後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0141】(比較例24)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%のZr(OH)₂の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0142】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0143】(比較例25)

<セバレータの作製>Zr(OH)₂の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%のZr(OH)₂を含むセバレータを作製した。

【0144】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0145】(比較例26)

<アルカリ電解液の調製>8規定のKOH水溶液にZr(OH)₂の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するZr元素換算量が1重量%のZr(OH)₂を含むアルカリ電解液を調製した。

【0146】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0147】(比較例28)

<負極の作製>下記表7に示す組成の水素吸蔵合金粉末を導電材のカーボンブラック、前記水素吸蔵合金に対するCr元素換算量が1重量%のCr₂O₃の粉末、結着剤のカルボキシメチルセルロース及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板のパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレス及び成形することにより、水素吸蔵合金含有量が7gで、AAサイズセル用負極を作製した。

【0148】前記正極A及び前記負極をその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0149】(比較例29)

<正極の作製>水酸化ニッケル粉末を導電材のコバルト水酸化物、負極Aの水素吸蔵合金に対するCr元素換算量が1重量%のCr₂O₃の粉末、結着剤であるポリビニルアルコール及び水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板の発泡メタルに充填し、乾燥した後、成形することにより容量が1100mAhのAAサイズセル用正極を作製した。

【0150】前記正極及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0151】(比較例30)

<セバレータの作製>Cr₂O₃の粉末にカルボキシメチルセルロース及び水を添加して混練することによりペーストを調製した後、前記ポリプロピレン不織布に塗布し、乾燥することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するCr元素換算量が1重量%のCr₂O₃を含むセバレータを作製した。

【0152】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0153】(比較例31)

<アルカリ電解液の調製>8規定のKOH水溶液にCr₂O₃の粉末を添加し、混合することにより前記負極Aの水素吸蔵合金に対するCr元素換算量が1重量%のCr₂O₃を含むアルカリ電解液を調製した。

【0154】前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液を注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0155】(比較例11~17, 22, 27, 32) 前記正極A及び前記負極Aをその間に前記セバレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。前記電極群を円筒形容器内に収納した後、前記アルカリ電解液Aを注入し、封口等を行うことにより理論容量が1100mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

ル水素二次電池を組み立てた。

【0156】得られた実施例11～40及び比較例11～32の二次電池について、前述したと同様な条件で充放電サイクルを施し、サイクル寿命を測定し、その結果を下記表3～7に示す。また、表3～7には、水素吸蔵合金における希土類元素及びマグネシウムの原子数の＊

＊合計をmとし、希土類元素及びマグネシウム以外の元素の原子数の合計をnとした時の、 n/m で表される比(z)を併記する。

【0157】

【表3】

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイクル 寿命
実施例11	La 0.68 Mg 0.32 Ni _{2.98} Co 0.35 Al 0.01	3.34	Y (OH) ₃	負極	505
実施例12	La 0.68 Mg 0.32 Ni _{2.98} Co 0.35 Al 0.01	3.34	Y (OH) ₃	正極	448
実施例13	La 0.68 Mg 0.32 Ni _{2.98} Co 0.35 Al 0.01	3.34	Y (OH) ₃	セパレータ	453
実施例14	La 0.68 Mg 0.32 Ni _{2.98} Co 0.35 Al 0.01	3.34	Y (OH) ₃	電解液	455
比較例11	La 0.68 Mg 0.32 Ni _{2.98} Co 0.35 Al 0.01	3.34	無添加	—	367
実施例15	La 0.74 Mg 0.26 Ni _{3.37} Mn 0.01 Al 0.1	3.48	Zr (OH) ₄	負極	510
実施例16	La 0.74 Mg 0.26 Ni _{3.37} Mn 0.01 Al 0.1	3.48	Zr (OH) ₄	正極	439
実施例17	La 0.74 Mg 0.26 Ni _{3.37} Mn 0.01 Al 0.1	3.48	Zr (OH) ₄	セパレータ	438
実施例18	La 0.74 Mg 0.26 Ni _{3.37} Mn 0.01 Al 0.1	3.48	Zr (OH) ₄	電解液	441
実施例19	La 0.82 Mg 0.18 Ni _{3.37} Mn 0.01 Al 0.1	3.48	Zr (OH) ₄	負極	401
実施例20	La 0.62 Mg 0.38 Ni _{3.37} Mn 0.01 Al 0.1	3.48	Zr (OH) ₄	負極	394
比較例12	La 0.74 Mg 0.26 Ni _{3.37} Mn 0.01 Al 0.1	3.48	無添加	—	365

【0158】

※ ※ 【表4】

	水素吸蔵合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイクル 寿命
実施例21	La 0.78 Mg 0.22 Ni _{3.58} Co 0.1 Al 0.01	3.69	Y ₂ O ₃	負極	501
実施例22	La 0.78 Mg 0.22 Ni _{3.58} Co 0.1 Al 0.01	3.69	Y ₂ O ₃	正極	432
実施例23	La 0.78 Mg 0.22 Ni _{3.58} Co 0.1 Al 0.01	3.69	Y ₂ O ₃	セパレータ	430
実施例24	La 0.78 Mg 0.22 Ni _{3.58} Co 0.1 Al 0.01	3.69	Y ₂ O ₃	電解液	428
比較例13	La 0.78 Mg 0.22 Ni _{3.58} Co 0.1 Al 0.01	3.69	無添加	—	385
実施例25	La 0.66 Mg 0.34 Ni _{2.78} Co 0.27 Cu 0.1	3.15	ZrO ₂	負極	524
実施例26	La 0.66 Mg 0.34 Ni _{2.78} Co 0.27 Cu 0.1	3.15	ZrO ₂	正極	431
実施例27	La 0.66 Mg 0.34 Ni _{2.78} Co 0.27 Cu 0.1	3.15	ZrO ₂	セパレータ	428
実施例28	La 0.66 Mg 0.34 Ni _{2.78} Co 0.27 Cu 0.1	3.15	ZrO ₂	電解液	433
比較例14	La 0.66 Mg 0.34 Ni _{2.78} Co 0.27 Cu 0.1	3.15	無添加	—	357

【0159】

【表5】

	水素吸収合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイク ル 寿命
実施例 29	La _{0.79} Mg _{0.021} Ni _{3.1} Co _{0.05} Al _{0.005} W _{0.01} Sn _{0.03} Cu _{0.01}	3.70	V ₂ O ₅	負極	507
実施例 30	La _{0.79} Mg _{0.021} Ni _{3.1} Co _{0.05} Al _{0.005} W _{0.01} Sn _{0.03} Cu _{0.01}	3.70	V ₂ O ₅	正極	456
実施例 31	La _{0.79} Mg _{0.021} Ni _{3.1} Co _{0.05} Al _{0.005} W _{0.01} Sn _{0.03} Cu _{0.01}	3.70	V ₂ O ₅	セパレータ	448
実施例 32	La _{0.79} Mg _{0.021} Ni _{3.1} Co _{0.05} Al _{0.005} W _{0.01} Sn _{0.03} Cu _{0.01}	3.70	V ₂ O ₅	電解液	460
比較例 15	La _{0.79} Mg _{0.021} Ni _{3.1} Co _{0.05} Al _{0.005} W _{0.01} Sn _{0.03} Cu _{0.01}	3.70	無添加	—	377
実施例 33	La _{0.66} Mg _{0.034} Ni _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	3.02	Cr ₂ O ₃	負極	501
実施例 34	La _{0.66} Mg _{0.034} Ni _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	3.02	Cr ₂ O ₃	正極	444
実施例 35	La _{0.66} Mg _{0.034} Ni _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	3.02	Cr ₂ O ₃	セパレータ	430
実施例 36	La _{0.66} Mg _{0.034} Ni _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	3.02	Cr ₂ O ₃	電解液	420
比較例 16	La _{0.66} Mg _{0.034} Ni _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	3.02	無添加	—	345

【0160】

* * 【表6】

	水素吸収合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイク ル 寿命
実施例 37	La _{0.77} Mg _{0.023} Ni _{2.78} Co _{0.025} Cu _{0.11} Al _{0.005} Zr _{0.01} Mo _{0.01}	3.21	Yb ₂ O ₃	負極	511
実施例 38	La _{0.77} Mg _{0.023} Ni _{2.78} Co _{0.025} Cu _{0.11} Al _{0.005} Zr _{0.01} Mo _{0.01}	3.21	Yb ₂ O ₃	正極	453
実施例 39	La _{0.77} Mg _{0.023} Ni _{2.78} Co _{0.025} Cu _{0.11} Al _{0.005} Zr _{0.01} Mo _{0.01}	3.21	Yb ₂ O ₃	セパレータ	452
実施例 40	La _{0.77} Mg _{0.023} Ni _{2.78} Co _{0.025} Cu _{0.11} Al _{0.005} Zr _{0.01} Mo _{0.01}	3.21	Yb ₂ O ₃	電解液	435
比較例 17	La _{0.77} Mg _{0.023} Ni _{2.78} Co _{0.025} Cu _{0.11} Al _{0.005} Zr _{0.01} Mo _{0.01}	3.21	無添加	—	367
比較例 18	La _{0.78} Mg _{0.022} Ni _{2.05} W _{0.44} Mo _{0.24} Nb _{0.14}	2.87	Y(OH) ₃	負極	340
比較例 19	La _{0.78} Mg _{0.022} Ni _{2.05} W _{0.44} Mo _{0.24} Nb _{0.14}	2.87	Y(OH) ₃	正極	328
比較例 20	La _{0.78} Mg _{0.022} Ni _{2.05} W _{0.44} Mo _{0.24} Nb _{0.14}	2.87	Y(OH) ₃	セパレータ	319
比較例 21	La _{0.78} Mg _{0.022} Ni _{2.05} W _{0.44} Mo _{0.24} Nb _{0.14}	2.87	Y(OH) ₃	電解液	324
比較例 22	La _{0.78} Mg _{0.022} Ni _{2.05} W _{0.44} Mo _{0.24} Nb _{0.14}	2.87	無添加	—	265

【0161】

* * 【表7】

	水素吸収合金の組成	比 (Z)	酸化物 or 水酸化物	添着 (添加) 箇所	サイク ル 寿命
比較例 23	La _{0.67} Mg _{0.033} Ni _{3.65} Co _{0.02} Sn _{0.1}	3.95	Zr(OH) ₄	負極	366
比較例 24	La _{0.67} Mg _{0.033} Ni _{3.65} Co _{0.02} Sn _{0.1}	3.95	Zr(OH) ₄	正極	348
比較例 25	La _{0.67} Mg _{0.033} Ni _{3.65} Co _{0.02} Sn _{0.1}	3.95	Zr(OH) ₄	セパレータ	339
比較例 26	La _{0.67} Mg _{0.033} Ni _{3.65} Co _{0.02} Sn _{0.1}	3.95	Zr(OH) ₄	電解液	341
比較例 27	La _{0.67} Mg _{0.033} Ni _{3.65} Co _{0.02} Sn _{0.1}	3.95	無添加	—	279
比較例 28	LaNi _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	Cr ₂ O ₃	負極	325
比較例 29	LaNi _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	Cr ₂ O ₃	正極	322
比較例 30	LaNi _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	Cr ₂ O ₃	セパレータ	319
比較例 31	LaNi _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	Cr ₂ O ₃	電解液	323
比較例 32	LaNi _{2.58} Co _{0.023} Cu _{0.1} Al _{0.005} Fe _{0.03} Sn _{0.03}	—	無添加	—	310

【0162】表3～表7から明らかなように、(1)正極、負極、セパレータ及び電解液のいずれかが $Y(OH)$ 、を含む実施例11～14の二次電池は、 $Y(OH)$ 、が無添加の比較例11の二次電池に比べてサイクル寿命が長く、(2)正極、負極、セパレータ及び電解液のいずれかが $Zr(OH)$ 、を含む実施例15～20の二次電池は、 $Zr(OH)$ 、が無添加の比較例12の二次電池に比べてサイクル寿命が長く、(3)正極、負極、セパレータ及び電解液のいずれかが Y_2O_3 、を含む実施例21～24の二次電池は、 Y_2O_3 、が無添加の比較例13の二次電池に比べてサイクル寿命が長く、(4)正極、負極、セパレータ及び電解液のいずれかが ZrO_2 、を含む実施例25～28の二次電池は、 ZrO_2 、が無添加の比較例14の二次電池に比べてサイクル寿命が長く、(5)正極、負極、セパレータ及び電解液のいずれかが V_2O_5 、を含む実施例29～32の二次電池は、 V_2O_5 、が無添加の比較例15の二次電池に比べてサイクル寿命が長く、(6)正極、負極、セパレータ及び電解液のいずれかが Cr_2O_3 、を含む実施例33～36の二次電池は、 Cr_2O_3 、が無添加の比較例16の二次電池に比べてサイクル寿命が長く、(7)正極、負極、セパレータ及び電解液のいずれかが Yb_2O_3 、を含む実施例37～40の二次電池は、 Yb_2O_3 、が無添加の比較例17の二次電池に比べてサイクル寿命が長いこと*

*とがわかる。また、実施例15の二次電池の最大放電容量が1125mAhであったのに対し、実施例19、20の二次電池の最大放電容量は、それぞれ885mAh、821mAhであった。

【0163】一方、比(z)が3～3.8を外れる水素吸蔵合金を含む負極を備えた比較例18～27の二次電池と、Mgを含まない水素吸蔵合金を含む負極を備えた比較例28～32の二次電池は、サイクル寿命が短く、そのうえ容量不良を生じていた。

【0164】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係るニッケル水素二次電池によれば、高容量を維持したままサイクル特性を向上することができる等の顕著な効果を奏する。

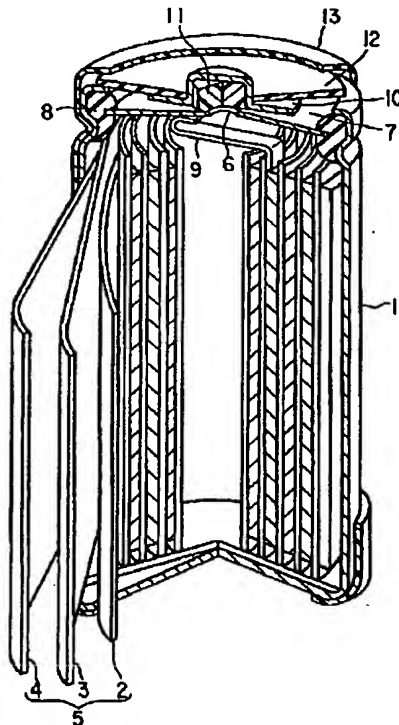
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るニッケル水素二次電池の一例である円筒形ニッケル水素二次電池を示す部分切欠斜視図。

【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 4…負極、
- 5…電極群、
- 7…封口板。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	A
	4/62		C

(72)発明者	河野 龍興	(72)発明者	山本 雅秋
	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会		神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
	社東芝川崎事業所内		社東芝川崎事業所内

(72)発明者	吉田 秀紀	F ターム(参考)	5H003 AA04 BA03 BB02 BB04 BD03
	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会		5H016 AA02 BB06 EE01 EE05 HH01
	社東芝川崎事業所内		5H021 BB12 EE04 EE22
			5H028 AA01 AA06 BB06 EE01 EE05
			FF04 HH01